УДК 628.165

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЬЕЗОДИАЛИЗА НА СЛАБОЗАРЯЖЕННЫХ МЕМБРАНАХ (ЯЧЕЕЧНЫЙ ПОДХОД)

Н. И. Жарких, В. Н. Шилов

Пьезодиализ [1—3] — мембранный процесс разделения растворов электролитов, в котором движущей силой является гидростатическое давление. Схематически процесс представлен на рис. 1. При приложении давления к камерам обессоливания (в них подается исходный раствор) жидкость начинает перетекать из них в камеры концентрирования (рис. 1, *а, 6*). На пути ионов, переносящихся вместе с жидкостью, стоят катионитные и анионитные мембраны. Сквозь катионитные мембраны поток жидкости проносит катионы, сквозь анионитные — анионы; таким образом, через весь пакет мембран протекает электрический ток (рис. 1, *а, 5*), который приводит к удалению ионов из камер высокого давления и накоплению их в камерах низкого давления. В [1—3] построена феноменологическая теория пьезодиализа, связывающая кинетические коэффициенты используемых мембран и получаемую величину концентрирования K

$$K=\frac{c_{20}}{c_{10}}\geqslant 1, \tag{1}$$

где c_{10} — концентрация электролита в камере опреснения, c_{20} — в камере концентрирования. Было установлено, что величина K тем больше, чем больше электрическое сопротивление мембран по сравнению с сопротивлением камер и чем больше критерий Пекле

$$\mathrm{Pe}=\frac{I_1 L}{D}, \tag{2}$$

где I_1 — скорость фильтрации, L — толщина мембраны, D — коэффициент диффузии. Однако связь максимального концентрирования с электрическими и геометрическими свойствами самих мембран в рамках феноменологической теории не может быть установлена. Для этого необходимо создать макроскопическую теорию, в которой феноменологические кинетические коэффициенты мембран были бы выражены через коэффициенты диффузии ионов, вязкость воды и параметры мембраны.

Для создания такой теории необходимо принять определенную модель геометрии порового пространства: либо модель прямых капилляров (плоских или цилиндрических), либо ячеечную модель, в которой матрица мембраны заменяется системой равномерно распределенных в пространстве сферических или цилиндрических частиц, не перемещающихся относительно друг друга. При выборе между этими моделями следует учесть, что потоки в реальном поровом пространстве неодномерны (имеют составляющие, нормальные к поверхности матрицы), и учесть эту неодномерность может в настоящее время только ячеечная модель. Таким образом, даже если реальная матрица мембраны вовсе непохожа на решетку одинаковых сфер, замена ее при вычислениях такой решеткой лучше отражает качественные особенности течения в мембране, чем замена системой прямых капилляров.

Поэтому в данной работе мы будем описывать работу мембраны в процессе пьезодиализа на основе ячеечной модели [4] по аналогии с развитой ранее макроскопической теорией обратного осмоса [5].

Макроскопическая теория пьезодиализа, основанная на модели прямых капилляров, развита в [6] для определенного частного случая (большие числа Пекле, высокий поверхностный потенциал, сильное перекрытие двойных слоев, мембранный режим). Однако данные этой работы вызывают определенные сомнения: в частности, утверждается, что с изменением радиуса пор эффективность пьезодиализа проходит через максимум и для наиболее тонкопористых мембран концентрирование будто бы сменяется опреснением.

Описание модели. Будем рассматривать процесс пьезодиализа (ПД) при следующих упрощающих предположениях:

1) Катионитная и анионитная мембраны полностью одинаковы по свойствам (так называемый симметричный пакет [2]).

2) Электролит будем считать бинарным 1—1 и симметричным: $D^{+}=D^{-}=D$ (индексы + и — относятся к катионам и анионам).

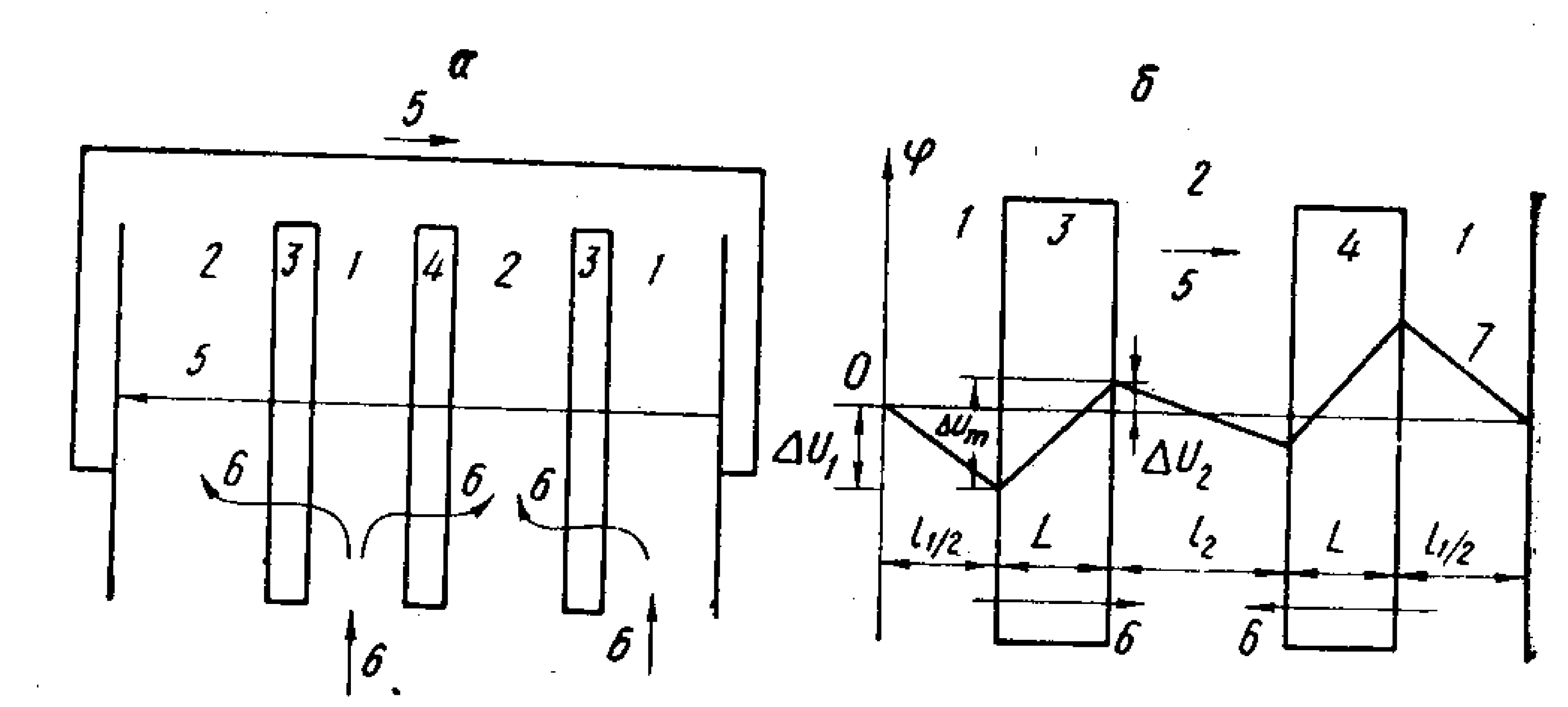


Рис. 1. Пьезодиализатор (*а*) и схема распределения потенциала в нем (*б*): *1* — камеры опреснения; *2* — камеры концентрирования; *3* — анионитные мембраны; *4* — катионитные мембраны; *5* — кольцевой электрический ток; *6* — поток жидкости; *7* — профиль потокового потенциала.

3) Заряженную мембрану смоделируем системой заряженных сферических частиц радиуса a, упакованных с объемной долей α (объемная доля связана простым соотношением с обычно употребляемой при описании мембран величиной — влажностью φ_w [7]:

$$\alpha = (1 - \varphi_w);$$

средний размер пор V_0 связан с этими величинами формулой

$$V_0 = a(\alpha^{-1/3} - 1).$$

Поверхностный потенциал частиц будем считать малым (чтобы было справедливо приближение Дебая), а отношение толщины двойного слоя $\varkappa^{-1}$ к радиусу частицы — произвольным. Используемый в данной работе ζ-потенциал частиц можно связать на основе ячеечной модели с плотностью фиксированного заряда мембраны:

$$\tilde{\zeta} = \frac{4\pi a^2 FQ}{3\varepsilon RT\alpha} \times$$

$$\times \frac{(x_1 - 1 + (x_1 + 1)\exp(2x_0 - 2x_1))}{((x_0 + 1)(x_1 - 1) - (x_0 - 1)(x_1 + 1)\exp(2x_0 - 2x_1))};$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, Q — плотность фиксированного заряда (на единицу объема набухшей мембраны);

$$x_0 = \varkappa a; \qquad x_1 = \varkappa b; \qquad b = a\alpha^{-1/3}.$$

4) Число Пекле (2) либо мало, либо велико по сравнению с единицей. В первом случае K имеет вид:

$$K = 1 + \mathrm{Pe} \cdot f(\varkappa a, \alpha, \tilde{\zeta}),$$

во втором случае K от Pe не зависит.

Формулы для концентрирования. Мембранный режим. Рассмотрим вначале наиболее интересный для практического применения мембранный режим осуществления пьезодиализа [2, 3]: именно в этом случае достигается наивысшее концентрирование. Получение формул для концентрирования вполне аналогично получению формул для задержки в [5], где используется такая же модель системы. Поэтому этот пункт мы изложим предельно кратко; подробности вывода уравнений и краевых условий содержатся в [5]. Обозначения также совпадают с [5].

Необходимо решить уравнения (18—19) из [5], которые мы запишем для удобства еще раз:

$$\Delta\tilde{\varphi}_1 = -\operatorname{div}(\vec{v}\tilde{\varphi}_{eq}/D), \tag{3}$$

$$\Delta\tilde{c}_1 = \vec{\nabla}\tilde{\varphi}_1 \cdot \vec{\nabla}\tilde{\varphi}_{eq}, \tag{4}$$

где $\tilde{\varphi}_1$ — потоковый потенциал, $\tilde{c}$ — потоковая концентрация (см. [4]); $\tilde{\varphi}_{eq}$ — равновесный потенциал двойного слоя, $\vec{v}$ — скорость течения жидкости.

Краевые условия к уравнениям (3—4) имеют вид:

$$\left.\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\right|_{r=a} = 0, \tag{5}$$

$$\left.\frac{\partial\tilde{c}_1}{\partial r}\right|_{r=a} = 0 \tag{6}$$

(см. условия (20—21) в [5]); при $\mathrm{Pe} \ll 1$ надо потребовать выполнения условия

$$\frac{I_3}{c_{10}} \equiv -\frac{D}{\cos\theta} \cdot \left.\frac{\partial\tilde{c}_1}{\partial r}\right|_{r=b} + $$

$$+ \frac{D\tilde{\varphi}_{eq}}{\cos\theta} \left.\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\right|_{r=b} + \left.\frac{\tilde{\varphi}_{eq}^2 I_1}{2}\right|_{r=b} = 0 \tag{7}$$

(см. (25, 27) в [5]), здесь $b = a\alpha^{-1/3}$ — радиус ячейки, I_3 — диффузионный поток электролита, $I_1 = v_r|_{r=b}/\cos\Theta$ — объемная скорость жидкости), а при $\mathrm{Pe} \gg 1$ — выполнения условия

$$\tilde{c}_1|_{r=b} = 0 \tag{8}$$

(см. (28) в [5]).

Физический смысл краевых условий (7—8) такой же, как и при обратном осмосе: именно, при $\mathrm{Pe} \ll 1$ приближенно можно считать, что избыточный поток электролита из камеры опреснения в камеру концентрирования равен нулю, поскольку диффузионная составляющая этого потока почти полностью компенсирует конвективную часть. Перепад концентрации, необходимый для создания такого диффузионного потока, и приводит к разделению (10). При $\mathrm{Pe} \gg 1$ перепад концентрации в большей части мембраны отсутствует, что и выражается условием (8); найдя при этом условии избыточный поток электролита, мы найдем величину концентрирования по (11).

Условие (22) из [5] — отсутствие электрического тока через мембрану — отражает специфику протекания обратного осмоса. Пьезодиализ же характеризуется как раз протеканием электрического тока через мембрану. Показано, что протекание тока приводит к исчезновению разности потенциалов на мембране [1—3]. Поэтому условием, отражающим специфику мембранного режима пьезодиализа, является отсутствие макроскопического электрического поля в мембране:

$$\Phi_2 = \frac{\varphi_1|_{r=b}}{b\cos\theta} = 0. \tag{9}$$

Краевые условия (5—9) позволяют найти единственное решение уравнений (3—4). Для нахождения величины концентрирования это решение необходимо подставить в формулы

$$K = \frac{c_{20}}{c_{10}} = \frac{c_{10} + \Phi_3 L}{c_{10}} = 1 + \frac{L\tilde{c}_1|_{r=b}}{b\cos\theta}, \tag{10}$$

при $\mathrm{Pe} \ll 1$ ((26) из [5]) или в формулу

$$K = 1 + \frac{I_3}{c_{10} I_1}, \qquad (11)$$

при $\mathrm{Pe} \gg 1$ (выражение для I_3 — см. (7); (29) из [5]). Проделав вычисления, аналогичные проведенным в [5], мы получим следующие формулы:

$$K = \begin{cases} 1 + \dfrac{\mathrm{Pe}\, F_1(\varkappa a, \alpha, \zeta)}{1-\alpha}, & \mathrm{Pe} \ll 1 \qquad (12) \\ 1 + \dfrac{F_1(\varkappa a, \alpha, \zeta)}{1 + \dfrac{\alpha}{2}}, & \mathrm{Pe} \gg 1, \qquad (13) \end{cases}$$

$$F = \frac{\alpha}{I_1 \cos\theta}\left[-\frac{1}{(1+\alpha/2)}\int_1^{\delta} \tilde{\varphi}_{eq}(x) \times \right.$$

$$\times \left(x^2 + \frac{1}{2x^4}\right) dx \int_1^{\delta} \tilde{\varphi}_{eq}(x)\, \frac{\partial}{\partial x}\,[v_r(x,\theta)\,(1-\alpha x^3)]dx +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_1^{\delta} \tilde{\varphi}^2_{eq}(x)\left(\frac{\partial v_r(x,\theta)}{\partial x}\left(\frac{1}{2} + x^3\right) + v_r(x,\theta) \times \right.$$

$$\left.\times \left(\frac{2}{x} + x^2\right)\right) dx + \int_1^{\delta} \tilde{\varphi}_{eq}(x)\, x^2 dx \int_1^{x} \tilde{\varphi}_{eq}(y) \times$$

$$\times \frac{\partial v_r(y,\theta)}{\partial y} dy - \int_1^{\delta} \frac{\tilde{\varphi}_{eq}(x)\, dx}{x^4} \times$$

$$\left. \times \int_1^{x} \tilde{\varphi}_{eq}(y)\left(y\, \frac{\partial v_r(y,\theta)}{\partial y} + 3y^2 v_r(y,\theta)\right) dy\right], \qquad (14)$$

где использованы обозначения:

$$x = \frac{r}{a}; \qquad y = \frac{r'}{a}; \qquad \delta = \frac{b}{a} = \alpha^{-1/3}.$$

Формулы для концентрирования. Общий случай. Откажемся теперь от сделанного в предыдущем параграфе предположения, что электрическое сопротивление мембран много выше сопротивления камер (именно это было условием мембранного режима). Если сопротивление камер сравнимо с сопротивлением мембран, то краевое условие (9) необходимо заменить на

$$P_1 \tilde{\Phi}_2 - P_2 \tilde{I}_2 = 0, \qquad (15)$$

где

$$\tilde{\Phi}_2 = \frac{\Phi_2 F}{RT}; \qquad \tilde{I}_2 = \frac{I_2}{2FDc_{10}}; \qquad P_1 = L;$$

$$P_2 = \frac{1}{2}\left(l_1 + \frac{l_2}{K}\right);$$

l_1, l_2 — толщины соответственно камер опреснения и концентрирования, I_2 — электрический ток.

Физический смысл краевого условия (15) можно уяснить, проанализировав распределение потенциала по сечению пакета мембран (рис. 1, *б*). Поскольку перепад потенциала на пакете мембран равен нулю, то равен нулю и перепад на каждой паре мембран (точнее, перепад потенциала между центрами соседних камер концентрирования или опреснения).

Применив закон Ома к цепи, изображенной на рис. 1, *б*, получим

$$-\Delta U_1 - \Delta U_2 = (R_1 + R_2)\, I, \qquad (16)$$

$$\Delta U_m = -\Delta U_1 - \Delta U_2. \qquad (17)$$

Здесь $R_1 = \dfrac{l_1}{2\sigma_1}$; $R_2 = \dfrac{l_2}{2\sigma_2}$ — сопротивления соответствующих половинок камер, σ_1, σ_2 — электропроводности растворов в камерах. Переходя в (16—17) к обозначениям ячеечной модели $\Delta U_\mathrm{m} = \Phi_2 L$; $I = I_2$ и подставив (17) в (16), получим:

$$\Phi_2 L - I_2 (R_1 + R_2) = 0, \qquad (18)$$

или

$$\Phi_2 L = \frac{I_2}{2\sigma_1}\left(l_1 + \frac{l_2 \sigma_1}{\sigma_2}\right).$$

Переходя в (18) к безразмерным величинам и заменив отношение проводимостей отношением концентраций

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{c_{10}}{c_{20}} = \frac{1}{K},$$

получим условие (15). Легко видеть, что краевые условия (9) данной работы и (19) из [5] являются частными случаями (15): (15) переходит в условие мембранного режима пьезодиализа (9) при $P_2 \ll P_1$ и в условие обратноосмотического режима работы пьезодиализатора [2, 3] или, проще говоря, обратного осмоса (19) в [5] при $P_1 \ll P_2$.

Решив систему уравнений (3—4) с краевыми условиями (5, 6, 15) и (7) или (8), получим

$$K = \begin{cases} 1 + \dfrac{\mathrm{Pe}\, F_2(\varkappa a, \alpha, \tilde{\zeta})}{1-\alpha}, & \mathrm{Pe} \ll 1 \qquad (19) \\ 1 + \dfrac{F_2(\varkappa a, \alpha, \zeta)}{1 + \alpha/2}, & \mathrm{Pe} \gg 1. \qquad (20) \end{cases}$$

$$F_2 = \frac{\alpha}{I_1 \cos\theta}\left\{\frac{1}{P_1(1+\alpha/2) - P_2(1-\alpha)}\int_1^{\delta} \tilde{\varphi}_{eq} \times \right.$$

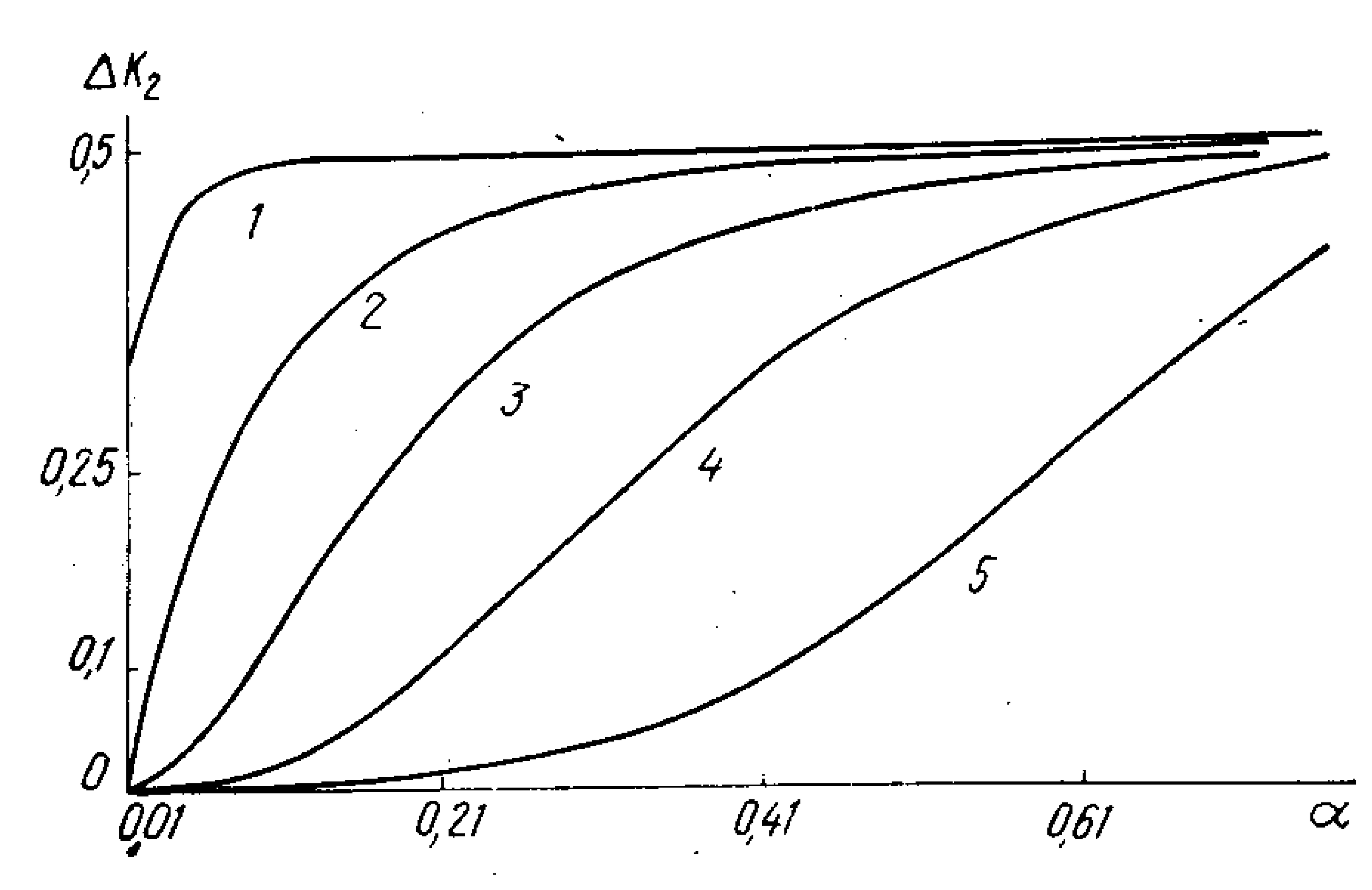


Рис. 2. Зависимость концентрирования в мембранном режиме от объемной доли твердой фазы в мембране при $\varkappa a=0{,}1$ (*1*); 0,5 (*2*); 1,0 (*3*); 2,0 (*4*) и 5,0 (*5*).

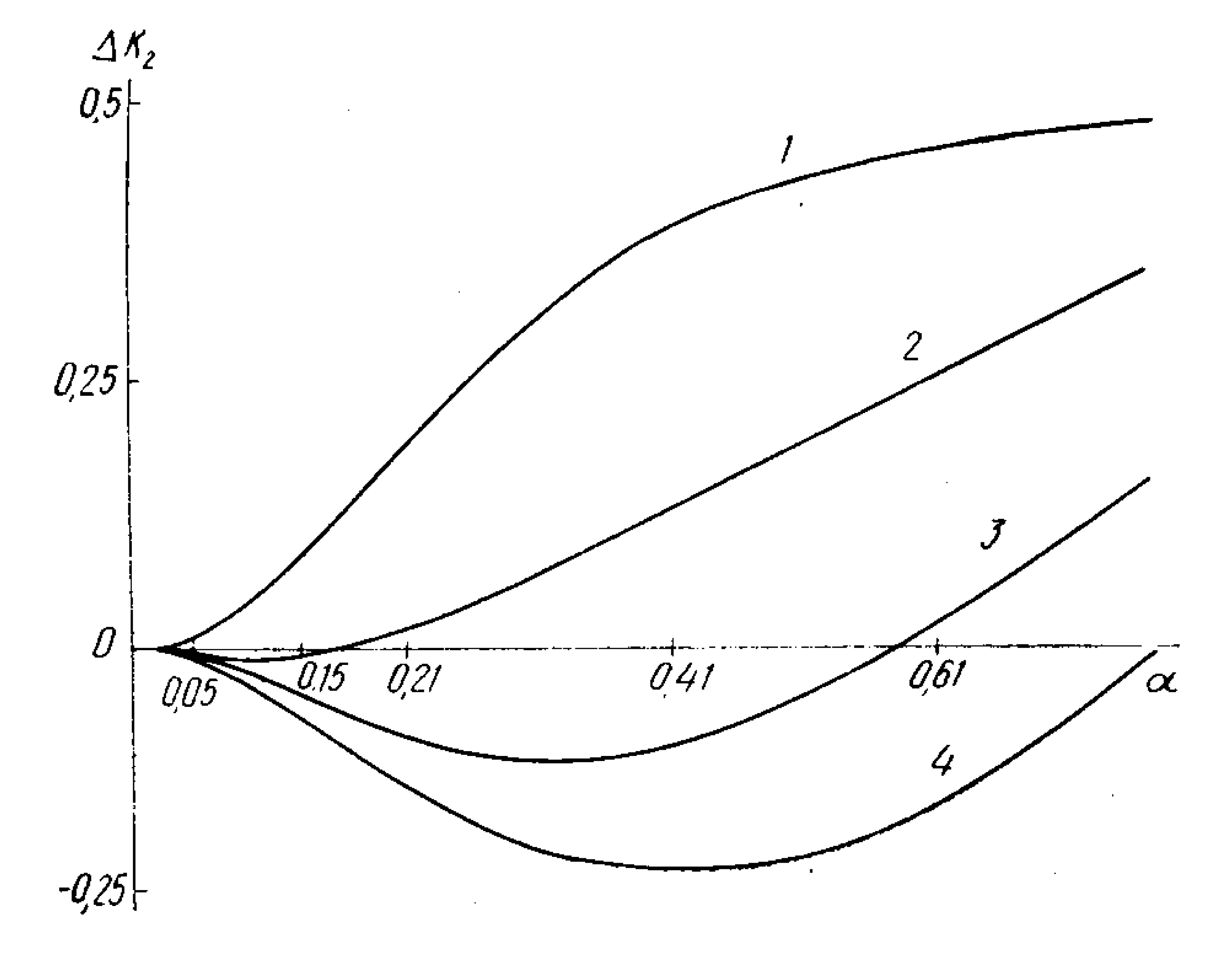


Рис. 3. Взаимные переходы мембранного растворного и «обратноосмотического» режимов пьезодиализа при изменении объемной доли и сопротивления камер: $\tilde\zeta=1$; $\mathrm{Pe}\geqslant 1$; $\varkappa a=1{,}5$ при P_2/P_1 0 (*1*); 1 (*2*); 2,4 (*3*) и 6,3 (*4*).

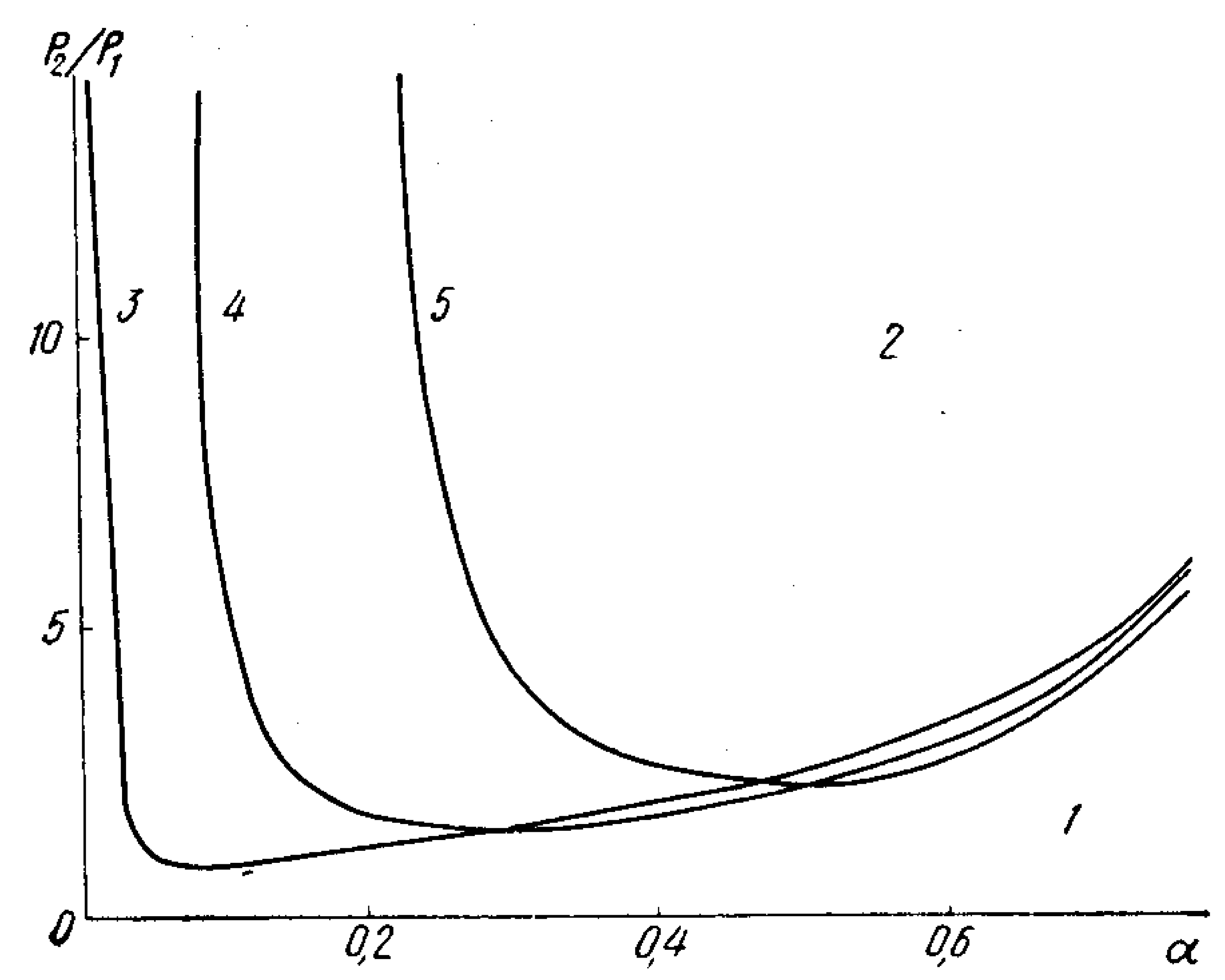


Рис. 4. Графики корней уравнения (25): *1* — область пьезодиализа (положительного концентрирования); *2* — область обратного осмоса (отрицательного концентрирования); *3—5* — граница областей *1* и *2* при $\varkappa\alpha$ 1,5 (*3*); 6 (*4*) и 10 (*5*).

$$\times\left(x^2+\frac{1}{2x^4}\right)dx\int_1^\delta \tilde\varphi_{eq}\frac{\partial}{\partial x}\left[v_r\left(P_2\left(1+2\alpha x^3\right)-P_1\left(1-\alpha x^3\right)\right)\right]dx+\frac{1}{2}\int_1^\delta \tilde\varphi_{eq}^2\left(\frac{\partial v_r}{\partial x}\left(\frac{1}{2}+x^3\right)+v_r\left(\frac{2}{x}+x^2\right)\right)dx+\int_1^\delta \tilde\varphi_{eq}x^2dx\int_1^x \tilde\varphi_{eq}\frac{\partial v_r}{\partial y}\,dy-\int_1^\delta \frac{\tilde\varphi_{eq}dx}{x^4}\int_1^x \tilde\varphi_{eq}\left(y^3\frac{\partial v_r}{\partial y}+3y^2v_r\right)dy\Bigg\}. \qquad (21)$$

Легко видеть, что при $P_2=0$ выражение (21) для F_2 переходит в выражение (14) для F_1, а при $P_1=0$ из (21) нетрудно получить формулы (32—33) работы [5] для задержки при обратном осмосе (надо учесть, что $K=1-R$, где R — задержка, вычисляемая в [5]).

Анализ полученных формул. Прежде всего отметим, что формулы (12—13) можно применять для вычисления максимально возможного в данной системе концентрирования (эта величина зависит от содержания воды в мембранах; иначе говоря, объемной доли твердой фазы в них), заряда мембран, концентрации опресняемого раствора и др. Формулы (19—20) могут быть использованы для изучения более тонкого и сложного вопроса о влиянии конструкции пьезодиализатора (конкретнее, толщины камер опреснения и концентрирования) на его работу.

Нетрудно показать, что при сильном перекрытии двойных слоев соседних частиц, когда

$$\varkappa(b-a)\ll 1$$

и потенциал $\tilde\varphi_{eq}$ почти не меняется по сечению ячейки, интегралы (14) упрощаются и

$$K=\begin{cases}1+\dfrac{\mathrm{Pe}\,\zeta^2}{2}\left(\dfrac{1+\alpha/2}{1-\alpha}\right), & \mathrm{Pe}\ll 1, \qquad (22)\\[2ex] 1+\dfrac{\zeta^2}{2}, & \mathrm{Pe}\gg 1. \qquad (23)\end{cases}$$

Чтобы проанализировать зависимость K от $\varkappa a$ в широком интервале значений аргумента, значения функции F_1 были рассчитаны при помощи ЭВМ. Прежде чем излагать результаты расчетов, введем обозначения:

$$\Delta K_1=(K-1)|_{\mathrm{Pe}\ll 1},$$

$$\Delta K_2=(K=1)|_{\mathrm{Pe}\gg 1}.$$

Как видно из (12 — 13),

$$\Delta K_1=\Delta K_2\cdot\mathrm{Pe}\left(\frac{1+\alpha/2}{1-\alpha}\right). \qquad (24)$$

Вследствие простой связи (24) между ΔK_1 и ΔK_2 мы будем анализировать только величину ΔK_2, к тому же, она имеет большее практическое значение, так как показывает максимально достижимое в данной системе концентрирование.

Работа пьезодиализа в мембранном режиме характеризуется рис. 2, из которого видно, что величина концентрирования увеличивается с уплотнением мембраны (ростом α) и снижением концентрации исходного раствора c_{10} (уменьшением $\varkappa a$); иными словами, она увеличивается с повышением степени перекрытия двойных слоев в мембране. Практически это означает, что для пьезодиализа выгодны сильносшитые ионообменные мембраны с малым содержанием воды и малой электропроводностью (в противоположность электродиализу, для которого выгодны мембраны с высокой проводимостью).

Влияние конечного сопротивления камер на величину эффекта показано на рис. 3. Естественно, что с ростом вклада сопротивления камер в полное сопротивление пакета (с ростом отношения P_2/P_1) эффективность пьезодиализа снижается, вплоть до перехода его в обратный осмос (изменение знака ΔK_2 говорит о том, что камеры концентрирования и опреснения поменялись ролями). Данные рис. 3 говорят о том, что пьезодиализ весьма чувствителен к сопротивлению камер: например, при $P_1 = P_2$ величина эффекта падает в среднем вдвое по сравнению с чисто мембранным режимом. Учет влияния диффузионных слоев в камерах опреснения (увеличивающего эффективное сопротивление камер) и поверхностной проводимости мембран (уменьшающей сопротивление мембран) приводит к увеличению отношения P_2/P_1 и отрицательно влияет на процесс. Поэтому, вероятно, обеспечение режима, максимально близкого к мембранному, должно стать основной задачей при конструировании пьезодиализа. (В рассматриваемом приближении по ζ-потенциалу поверхностная проводимость не учитывается, и электропроводность мембраны не зависит от ее заряда, оставаясь равной электропроводности системы электролит — диэлектрические сферы. Реальные ионообменные мембраны имеют гораздо более высокую проводимость за счет проводимости двойного слоя).

Критический характер зависимости пьезодиализа от сопротивления камер еще более ясен из рис. 4, на котором отображен корень уравнения

$$\Delta K_2 = \Delta K_2(\alpha, \varkappa a, P_2/P_1) = 0. \qquad (25)$$

Корень представлен в виде $P_2/P_1 = f_3(\alpha, \varkappa a)$. Рассмотрим сначала правую часть рисунка — плавное возрастание P_2/P_1 с ростом объемной доли. Из хода зависимости видно, что при $P_2/P_1 \gtrsim 6$ даже для наиболее плотных (иначе говоря, наименее влажных, наиболее сильно сшитых) мембран наблюдается обратный осмос. При $P_2/P_1 \leqslant 1$ практически при всех значениях наблюдается пьезодиализ. Указанные критические значения весьма слабо зависят от $\varkappa a$ (от концентрации электролита) и могут быть использованы как ориентиры при экспериментах.

Левая часть рис. 4 — резкое возрастание P_2/P_1 с уменьшением объемной доли — не относится непосредственно к технологическому процессу пьезодиализа. Связана она с тем, что, как показано впервые в [5], опреснение при обратном осмосе с уменьшением толщины двойного слоя не просто уменьшается, а проходит через ноль (т. е. переходит в концентрирование). Тот факт, что мембраны с очень тонким двойным слоем и низким ζ-потенциалом концентрируют электролит (независимо от наличия внешней замыкающей цепи, т. е. от отношения P_2/P_1), отражается формально резким загибом кривых вверх. Надо заметить, что абсолютная величина эффекта в этой области параметров очень мала, однако изучение процессов мембранного разделения при таких значениях параметров позволяет лучше понять физический смысл и пьезодиализа, и обратного осмоса.

1. *Leitz F. B.* Piezodialysis. — In: Membrane separation Processes. Amsterdam : Elsevier, 1976, p. 261—295.
2. *Пьезодиализ* и пути его усовершенствования применительно к технологии опреснения / А. Т. Пилипенко, С. С. Духин, В. Н. Шилов и др. — Вісн. АН УРСР, 1980, № 10, с. 27—37.
3. *Экспериментально*-теоретическое исследование пьезодиализа / Н. И. Жарких, С. С. Духин, В. Н. Шилов, Ю. Б. Борковская. — Физика молекул, 1980, № 9, с. 89—110.
4. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 1. Применение термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии. — Коллоид. журн., 1981, 43, № 3, с. 540—545.
5. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Теория обратного осмоса на мембране из заряженных сферических частиц. Приближение Дебая. — Химия и технология воды, 1982, 4, № 1, с. 3—9.
6. *Dresner L.* Ionic transport through porous ion-exchange membranes in hyperfiltration and piezodialysis. — Desalination, 1974, 15, N 1, p. 109—125.
7. *Лурье А. А.* Хроматографические материалы. — М. : Химия, 1978.—439 с.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, г. Киев

Поступила
13.01. 1982 г.